

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-33475

⑬ Int. Cl.⁴C 08 L 83/07
83/05

識別記号

LRN

庁内整理番号

6609-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 軟質シリコンエラストマー

⑯ 特 願 昭62-179243

⑰ 出 願 昭62(1987)7月20日

優先権主張 ⑱ 1986年7月22日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3624776.6

㉑ 発 明 者 デイター・プロベル ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ヤコプ・ベーム・メーシ
ユトラーセ 11㉒ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

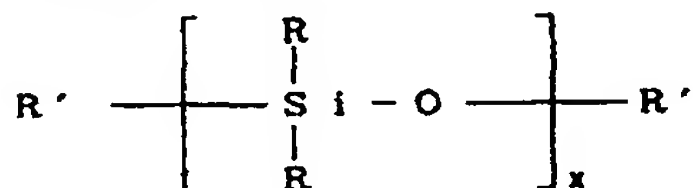
明 細 書

1. 発明の名称

軟質シリコンエラストマー

2. 特許請求の範囲

1. a) 重量で100部の、式:



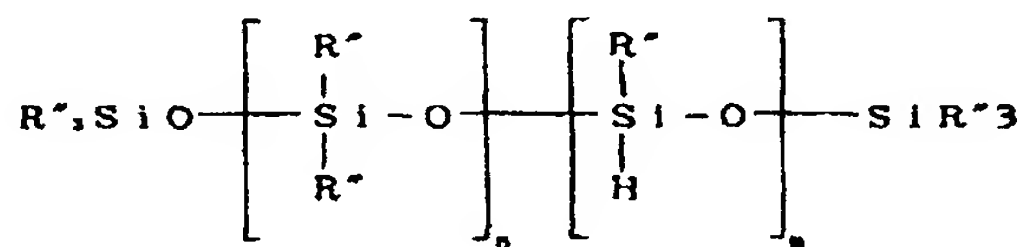
式中で、

R及びR'は1～8炭素原子を有するアルキル基、6～9炭素原子を有するアリール基、ビニル基及び3～8炭素原子を有するフルオロアルキル基から成る群から選択し、但し基礎重合体は統計的平均として1分子当り0.5～1.8のビニル基を含有し、

xは重合体の粘度が20℃で0.1～300、000パスカル秒であるために十分に大きな数である。

のビニル含有基礎重合体、

b) 重量で0.1～50部の、式:



式中で

R''は1～8炭素原子を有するアルキル、6～9炭素原子を有するアリール又は3～8炭素原子を有するフルオロアルキルであり、mは少なくとも3であり、且つnとmの合計はシロキサンが25℃において0.005～0.1パスカル秒の粘度を有するために十分に大きな数である。

の有機水素シロキサン

c) 1～250 ppmの白金触媒、及び

d) 重量で0～200部の充填剤

を含んで成ることを特徴とする、低しみ出し性を有する軟質シリコンエラストマーの製造のための混合物。

2. 加硫させる特許請求の範囲第1項記載の混合物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、1分子当り2未満のビニル基を有する低ビニル重合体を含有する、室温において又は熱を用いて加硫できる白金触媒含有有機ポリシロキサンに関する。

発明の背景

軟質シリコーンエラストマーは、特にシーラントとして、工業的に用いられる。架橋密度を低下させて生成物の硬さを低くするために、これらの水分架橋性シリコーンゴム中ではいわゆる可塑剤が用いられる。原則として、シリコーンマトリックスと相溶するものである限りは、すべての非反応性物質が、そのために適している。たとえば、1-成分シーラント中では、可塑剤として α 、 ω -ビス-(トリメチルシロキシ)ジメチルーポリシロキサンが普通に用いられる。その間に、末端基が異なるものの、化学的にきわめて類似する重合体を混合するけれども、非官能性シリコーン油は、圧力を加えるときに加硫したゴムからしみ出す。この技術的な欠点は一般にシーラントの分野

るモジュラスの低下ばかりでなく、製品の硬さもまた著るしく低下することが見出された。

その上、全く予想外なことに、以下に記すような選択した試験条件下のしみ出し挙動が完全に抑制された。網目構造に結合することができない重合体成分の同一の割合が存在している場合にも、このことが該当する。

平均的に単官能性である油は、通常の重合において生じる末端基のランダムな分布のために、25%の非官能性成分をも含有している。これらはn-ヘキサンを用いてエラストマー複合体から完全に抽出することができる。

同一の量の抽出可能成分を有する2つのエラストマー試料の比較は、非反応性シロキサンの網目構造との相溶性が網目に結合する単官能性重合体成分によって明らかに向上すること、及びそのために圧力を加える場合のしみ出しが生じないということを示す。

詳細な説明

かくして本発明は：

において不可避の欠点として受け入れられている。

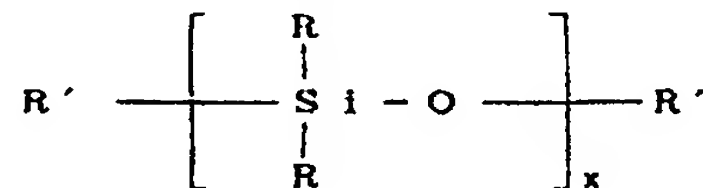
ドイツ特許公告第1,769,537号から公知であるように、特定の充填剤含有水分架橋性シリコーンゴムの100%伸びにおけるモジュラスは、二官能性シロキサン(100%のジメトキシ(メチル)シロキシ末端基)の代りに混合官能性シロキサン(たとえば14%のトリメチルシロキシと86%のジメトキシ(メチル)シロキシ末端基)を使用することによって低下させることができる。生成物の硬さは影響を受けない。

充填剤含有白金触媒添加付加系中で、このような部分的官能性シリコーン油がどのような影響を有しているかは知られていない。この分野の専門家は、ドイツ特許公告第1,769,537号中に記された不利な影響が、選択的に架橋した付加系に移される可能性があることを予想している。

発明の簡単な説明

驚くべきことに、付加架橋したシリコーンゴムにおいて、1分子当り2未満のビニル末端基を有するビニル基含有油を使用するときは、予想され

a) 重量で100部の、式



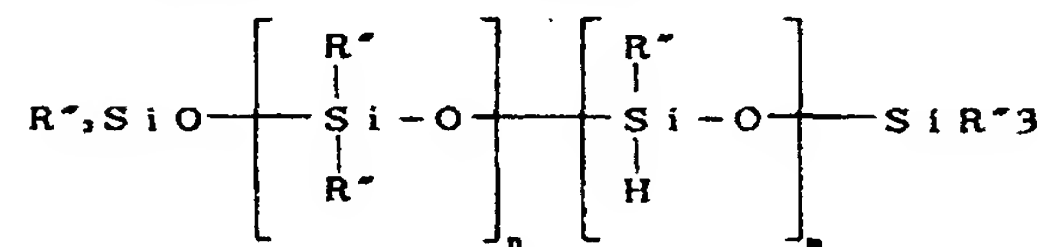
式中で、

R及びR'は1~8炭素原子を有するアルキル基、6~9炭素原子を有するアリール基、ビニル基及び3~8炭素原子を有するフルオロアルキル基から成るグループから選択し、但し重合体は1分子当り統計的平均として0.5~1.8のビニル基を含有し、

xは重合体の粘度が20℃において0.1~300,000パスカル秒であるように変化する、

のビニル含有基礎重合体、

b) 重量で0.1~50部の、式：



式中で

R^1 は 1～8 炭素原子を有するアルキル基又は 3～8 炭素原子を有するアリール及びフルオロアルキル基であり、

m は 3 以上であり、且つ

$n+m$ は重合体が 25℃において 0.005～0.1 Pa·s の粘度を有するように変化する、

の有機水素シロキサン

c) 1～250 ppm の白金触媒、且つまた、必要に応じ、抑制剤、及び

d) 重量で 0～200 部の任意的に変性した充填剤

を含有する、付加方法によって架橋させる、ポリシロキサンに基づく、常温において又は熱を用いて加硫することができる、白金触媒添加材料に関するものである。

調製した混合物は、処方に応じて、2 成分成形材料として、射出成形機中に送入することができる液状シリコンゴム又はロール機上で加工する

ルブチン-3-オール-2、エチニルシクロヘキサノール、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン又はテトラメチルジビニルジシロキサンのようなアルコール、が、この目的に対して適している。

通常材料、たとえば、50～400 m^2/g の BET 表面積を有する、熱分解法及び沈殿法による微細シリカを充填剤として用いることができる。このような充填剤は、たとえば、有機けい素化合物を使用して表面変性することができる。変性は、たとえば、水の添加と共に、ヘキサメチルジシラザン又はテトラメチルジビニルシラザンを添加することによって、混合中に行なうこともできる。

たとえば、けいそう土、微粉砕けい砂、チョーク、無定形シリカ又はカーボンブラックを、別の充填剤として使用することができる。

本発明による材料は、以下に概略的に記す一級的具体例によって調製することができる。

充填剤を、場合によってはジシラザンと水の添加及び加熱と共に、ビニル含有基礎重合体中に均

ための固体ゴムとして加工することができる。これらの方法によって製造した軟質エラストマー部分は、シリコンフォームの代りに用いることができ、なかでも、このような混合物による低ショア硬さのシーリング要素は圧力を加える場合にも不都合な油のしみ出しを示すことがない。

高い強度値の必要がない場合は、1 以下のショア硬さを有する極度まで軟質のエラストマーを調製することができる。

出発成分 a) 及び b) は、通常の、たとえばドイツ特許公告第 3, 139, 316 号中に記すものののような、一般に公知の材料である。混合末端停止は、純二官能性末端停止剤の混合物の添加によって、達成することができる。

Pt 触媒、特に配位子としてビニルシロキサンを有する Pt(O) 錯体は、付加架橋系に対して一般的に用いられるものである。

場合によっては、抑制剤の添加によって、室温における架橋反応を遅延させることが必要な場合もある。アセチレン化合物、たとえば、2-メチ

ーに分散させ、次いで SiH 含有ポリシロキサン、白金触媒及び抑制剤と混合する。この混合物を室温に保つことによって又は加熱によって加硫する。

本発明を以下の実施例に従って、さらに詳細に説明する（部数は、他のことわりがない限りは、重量による部数を表わす）。

実施例 1

40 Pa·s の粘度を有するジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン (A) 100 部を、こねまぜ機中で、7 部のヘキサメチルジシラザンと 4 部の水を混合し、次いで、熱分解法で製造した、300 m^2/g の BET 表面積を有するシリカ 37 部と共に、こねまぜることによって均一な材料を形成させる。この混合物を先ず 130℃に加熱して、密閉したこねまぜ機中で 1.5 時間かきまぜたのち、水及び過剰の仕込み剤の残留物を、真空下に 160℃で除去する。混合物を冷却したのち、それを 490 部の重合体 A、40 Pa·s の粘度を有する 112 部のトリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン (B)、4 mmol の

SiH/gを含有し且つ0.02Pa・sの粘度を有する6 のトリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン(D)、0.02部の白金とテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンの錯体化合物(白金含量:重量で15%)及び0.2部の2-メチルブチン-3-オール-2と混合して、175℃で10分間加硫する。

実施例 2

重合体(A)及び(B)の代りに60モル%のジメチルビニルシロキシ末端及び40モル%のトリメチルシロキシ末端重合体(C)を使用して、実施例1を繰返す。この重合体は末端基のランダムな分布を有しており、すなわち、16%の分子が非官能性である。それ故、実施例2中の重合体混合物は16%の非官能性重合体Bを含有する。

実施例 3

重合体Cの代りに50モル%のジメチルビニルシロキシ末端と50モル%のトリメチルシロキシ末端重合体(D)を用いて、実施例2を繰返す。

100部の重合体A

7部のヘキサメチルジシラザン

4部の水

37部の熱分解シリカ(300m²/g)

250部の重合体B

2.2部の架橋剤D

6ppmのPt錯体としてのPt

240ppmの2-メチルブチン-3-オール-2

加硫物の物理的性質

	実施例1	実施例2	実施例8*
硬さ(ショアA)	12	<1	<1
100%モジュラス(MPa)	0.2	0.04	0.05

* 実施例2の機械的性質は、きわめて高い非官能性重合体(B)の用量を用いて取得することができる。しかしながら、加硫物は受容し難い高いしみ出し性を示す。

被抽出性成分及びしみ出し性

被抽出性成分は、小片に切った5gのエラストマー板(厚さ:2mm)を沸とうn-ヘキサン中に4時間浸漬することによって測定した。ヘキサン

実施例 4

実施例1において記したようにして、こねませ機中で下記の成分の混合物を調製し、次いで175℃において10分間加硫する:

100部の重合体A

8部のヘキサメチルジシラザン

4部の水

40部の熱分解シリカ(300m²/g)

23部の重合体B

17部の重合体A

2部の架橋剤D

10ppmのPt錯体としてのPt

400ppmの2-メチルブチン-3-オール-2

実施例 5

重合体AとBの混合物の代りに重合体Cを使用して、実施例4を繰返す。

実施例 6

実施例1中に記すようにして、こねませ機中で下記の成分の混合物を調製し、次いで175℃において10分間加硫する:

溶液から分離し、100℃で溶剤を蒸発させた残留物の使用したエラストマーに対する重量比を求めた。

しみ出し性の測定には、下記の寸法を有する円筒形試料片を用いた。

高さ: 6mm

直径: 12mm

この試料片を24時間の試験時間にわたって吸収紙に対して押し付けて、25%だけ変形させた。生じた油点の寸法を用いてしみ出し性を評価した。

評 価

油点なし : 0

油点直径 ≤ 12mm : -

> 12mm : -

実施例番号	被抽出分(重量%)	しみ出し性
1	14	-
2	13	0(しみ出しなし)
3	18	0(")
4	12	
5	12	0(しみ出しなし)
6	63	-*

* 圧力を加えなくてもエラストマーから油がしみ出した。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼル

シャフト

代理人 弁理士 小田島 平 吉

